

Request Form for Translation

U. S. Serial No. : 09/492173

Requester's Name: Marc Patterson

Phone No. : (703) 305-3537

Fax No. :

Office Location: Crystal Plaza 3, Rm 11831

Art Unit/Org. : 1772

Group Director: Harold Pyon

Is this for Board of Patent Appeals? No

Date of Request: 6/7/02 7/1/02

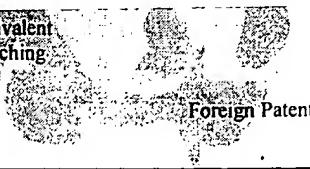
Date Needed By: 6/17/02 7/15/02

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

PTO 2002-3595

S.T.I.C. Translations Branch

 Equivalent
Searching

 Foreign Patents

Phone:	308-0881
Fax:	308-0989
Location:	Crystal Plaza 3/4 Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH:

Document Identification (Select One):

(Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form)

1. Patent Document No. 08-239460
 Language Japanese
 Country Code JP
 Publication Date 9/1/96
 (filled by STIC)

2. Article Author _____
 Language _____
 Country _____

3. Other USPTO Document Type of Document _____
 Country _____
 Language _____

Document Delivery (Select Preference):
 Delivery to nearest EIC/Office Date: 7/15/02 (STIC Only)
 Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copy/Search

Processor: M

Date assigned: 7-8

Date filled: 7-1

Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.:

Country:

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 7-1-02

PTO estimated words: 19

Number of pages: 19

In-House Translation Available: _____

In-House: _____ Contractor: _____

Translator: _____ Name: AW

Assigned: _____ Priority: 1

Returned: _____ Sent: 7-9-02

Returned: 7-12-02

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

(Yes/No)

Will you accept an English abstract?

(Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

(Yes/No)

Check here if Machine Translation is not acceptable:
 (It is the default for Japanese Patents, '93 and onwards with avg 5 day turnaround after receipt) (Yes/No)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)

"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】
日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUINGCOUNTRY]
Japanese Patent Office (JP)

(12)【公報種別】
公開特許公報 (A)

Laid-open (Kokai) patent application number
(A)

(11)【公開番号】
特開平8-239460

(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER]
Unexamined Japanese Patent 8-239460

(43)【公開日】
平成8年(1996)9月17
日

(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION]
September 17th, Heisei 8 (1996)

(54)【発明の名称】
ポリエステル系熱収縮フィルム

(54)[TITLE]
Heat-shrinkable polyester film

(51)【国際特許分類第6版】
C08G 63/183 NNB
B29C 61/06
C08J 5/18 CFD
// B29K 67:00
105:02
C08L 67:02

(51)[IPC]
C08G63/183 NNB
B29C61/06
C08J 5/18 CFD
//B29K67:00105:02C08L67:02

[F I]
C08G 63/183 NNB
B29C 61/06
7639-4F
C08J 5/18 CFD

[FI]
C08G63/183 NNB
B29C61/06 7639-4F
C08J 5/18 CFD

【審査請求】 未請求

[EXAMINATIONREQUEST] UNREQUESTED

【請求項の数】 1

[NUMBEROFCLAIMS] One

【出願形態】 F D

[Application form] FD

【全頁数】 5

[NUMBEROFPAGES] Five

(21)【出願番号】

(21)[APPLICATIONNUMBER]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

特願平 7 - 7 7 3 2 3

Japanese-Patent-Application-No. 7-77323

(22)【出願日】

平成 7 年 (1995) 3 月 7 日

(22)[DATEOFFILING]

March 7th, Heisei 7 (1995)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

0 0 0 0 0 9 5 2

[IDCODE]

000000952

【氏名又は名称】 鐘紡株式会
社

Kanebo Ltd.

【住所又は居所】
東京都墨田区墨田五丁目 17 番
4 号

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 村藤 義則

Yoshinori Murafuji

【住所又は居所】
山口県防府市大字大崎 198 番
地 34

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 八木 敏安

Toshiyasu Yagi

【住所又は居所】
山口県防府市鐘紡町 4 番地 1 号

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 山本 正樹

Masaki Yamamoto

【住所又は居所】
山口県防府市鐘紡町 5-1-9

[ADDRESS]

(57)【要約】

(57)[SUMMARY]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【目的】

低温熱収縮特性、溶剤接着性、耐引き裂き性、耐熱水性等に優れた、シュリンクラベルやシュリンク包装等に用いられるポリエステル系熱収縮フィルムを提供する。

【構成】

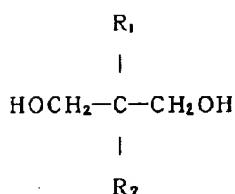
ジカルボン酸成分として、テレフタル酸及び／又はイソフタル酸70～99モル%とナフタレンジカルボン酸を1～30モル%含み、ジオール成分としてエチレングリコールを50～95モル%、ジェチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、及び一般式

[OBJECT]

A heat-shrinkable polyester film used for a shrinking label, shrinking packaging, etc. excellent in low-temperature heat shrinking characteristics, solvent-bonding property, tear resistance, hot water resistance, etc. is provided.

[SUMMARY OF THE INVENTION]

A heat-shrinkable polyester film which is formed by making copolymer polyester comprising terephthalic acid and/or 70-99 mol% of isophthalic acid and 1-30 mol% of naphthalene dicarboxylic acid dicarboxylic acid as dicarboxylic-acid component, and 50-95 mol% of ethylene glycol, diethylene glycol, tetramethylene glycol, 1,4-cyclohexane dimethanol, and 5-50 mol% of 1 or more kinds of propanediol derivative shown with the general formula

【化1】**[COMPOUND 1]**

(R₁、R₂は炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基)で表されるプロパンジオール誘導体の1種以上を5～50モル%含む共重合ポリエステルを、製膜し、一軸延伸してなるポリエステル系熱収縮フィルム。

(R₁ and R₂ are a straight or branched saturated-hydrocarbon group with 1-6 carbons) as a diol component into a film, and by uniaxially drawing the copolymer polyester film.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

【請求項 1】

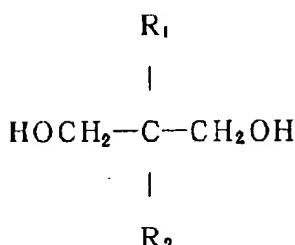
ジカルボン酸成分として、テレフタル酸及び／又はイソフタル酸 70～99 モル%とナフタレンジカルボン酸を 1～30 モル%含み、ジオール成分としてエチレングリコールを 50～95 モル%、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、及び一般式

[CLAIM 1]

A heat-shrinkable polyester film which is formed by making copolymer polyester comprising terephthalic acid and/or 70-99 mol% of isophthalic acid and 1-30 mol% of naphthalene dicarboxylic acid dicarboxylic acid as dicarboxylic-acid component, and 50-95 mol% of ethylene glycol, diethylene glycol, tetramethylene glycol, 1,4-cyclohexane dimethanol, and 5-50 mol% of 1 or more kinds of propanediol derivative shown with the general formula (R₁ and R₂ are a straight or branched saturated-hydrocarbon group with 1-6 carbons) as a diol component into a film, and by uniaxially drawing the copolymer polyester film.

【化 1】

[COMPOUND 1]



(R₁、R₂ は炭素数 1～6 の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基) で表されるプロパンジオール誘導体の 1 種以上を 5～50 モル%含む共重合ポリエステルを、製膜し、一軸延伸してなるポリエステル系熱収縮フィルム。

(R₁ and R₂ are the straight or branched saturated-hydrocarbon groups of a carbon number 1-6) 1 or more kinds of the propanediol derivative shown with this 5-50 mol% is contained. The heat-shrinkable polyester film which makes film and carries out the uniaxial orientation of above copolymer polyester.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0001】

[0001]

【産業上の利用分野】

本発明は、熱収縮後の外観及び、耐引き裂き性、耐熱水性等に優れるシュリンクラベルやシュリンク包装等に用いられるポリエステル系熱収縮フィルムに関するものである。

[INDUSTRIAL APPLICATION]

This invention relates to the heat-shrinkable polyester film used for the shrinking label, shrinking packaging, etc. which are excellent in the appearance after heat shrink and tear resistance, a hot water resistance, etc.

【0002】

[0002]

【従来の技術】

従来、ガラスびんやポリエチレンテレフタレート（以下 PET と記す）ボトルなどに用いられるシュリンクラベルや、食品包装用の熱収縮フィルムとしては、ポリ塩化ビニル、又はポリスチレンからなる延伸フィルムが主として用いられてきた。しかし近年、安全衛生性や耐薬品性、熱収縮特性に優れたポリエステル系のシュリンクフィルムが要望される様になり、テレフタル酸及びエチレンジリコールと、ネオペンチルグリコール、イソフタル酸、或いは 1, 4-シクロヘキサンジメタノール等を共重合したポリエステルからなる延伸フィルムが提案されている（例えば、特開昭 57-42726 号公報、特開昭 63-156833 号公報）。

[PRIOR ART]

Conventionally, as the shrinking label used for a glass bottle, a polyethylene-terephthalate (it describes as PET below) bottle, etc., and a heat-shrink film for foodstuffs packaging, the oriented film which consists of a polyvinyl chloride or a polystyrene has mainly been used. However the shrinking polyester film of the excellent in hygienic safety, or chemical-resistance and heat-shrink characteristics comes to be demanded in recent years.

The oriented film which consists of polyester which co-polymerized a terephthalic acid and an ethylene glycol, neopentyl glycol, the isophthalic acid, or 1,4- cyclohexane dimethanol is proposed (for example, Unexamined-Japanese-Patent 57- 42726 gazette, Unexamined-Japanese-Patent 63-156833 gazette).

【0003】

[0003]

又、ナフタレンジカルボン酸を含むポリエステルからなる延伸フィルムについても、耐熱性改

Moreover, it proposes also with the oriented film which consists of polyester containing a naphthalene dicarboxylic acid, for heat-resistant improvement etc. (For example, Unexamined-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

善等の為提案されている（例え
ば、特開昭63-161030
号公報）。

【0004】

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらのフィルムは50～80℃の低温における熱収縮性能が不十分であったり、シュリンクラベルに用いる場合、溶剤接着性の不足、非収縮方向の収縮によりラベルの端が波打つ等の外観不良、更に一方向のみに収縮させる為に一般的には一軸延伸を行なうが、その結果フィルムが延伸方向に裂け易くなる、即ち延伸と直角方向の強伸度が低下する等の問題があり、PETボトルなどのプラスチックボトルに使用することが困難である。加えて熱水やスチームで収縮あるいは殺菌処理を行った場合に白化する等の問題が生じる。従って本発明の目的とするところは、低温熱収縮特性、溶剤接着性、耐引き裂き性、耐熱水性等に優れたポリエステル系熱収縮フィルムを提供するにある。

[PROBLEM ADDRESSED]

However, these films had the heat-shrink inadequate ability in 50-80 degrees-Celsius low temperature.

When using for a shrinking label, in order to make the one way only furthermore appearance defects, that is, the end of a label is wavy by shortage of solvent-bonding property and shrinkage of the non-shrinking direction, shrink, generally, a uniaxial orientation is performed.

However, as a result, a film crack-forms to be easy in the drawing direction. That is, there is a problem of the stretch of drawing and the right-angled direction reducing.

It is difficult to use plastic bottles, such as PET bottle.

In addition when a hot water and steam perform a shrinkage or a sterilization process, problems, such as carrying out a whitening, are generated.

Therefore objective of the invention is to provide the heat-shrinkable polyester film excellent in low-temperature heat shrinking characteristics, solvent-bonding property, tear resistance, the hot water resistance, etc.

【0005】

[0005]

【課題を解決するための手段】

本発明者らはこれらの課題を達成するために銳意検討の結果、特定の組成のジカルボン酸成分とジオール成分から得られた共重合ポリエステルを製膜し、一

[SOLUTION OF THE INVENTION]

Present inventors, In order to achieve these subjects, copolymer polyester obtained from the dicarboxylic-acid component and the diol component of a specific composition is earnestly made film as a result of study.

By carrying out a uniaxial orientation, the heat-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

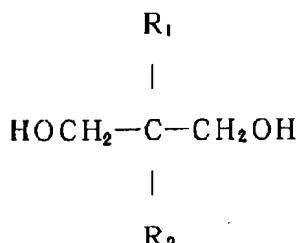
軸延伸することにより、低温熱収縮特性に優れ、溶剤接着性や非収縮方向の収縮、及びフィルムの裂け易さ、熱水処理による白化等の問題が改善されたポリエステル系熱収縮フィルムが得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【0006】

即ち本発明は、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸及び／又はイソフタル酸70～99モル%とナフタレンジカルボン酸を1～30モル%含み、ジオール成分としてエチレングリコールを50～95モル%、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、及び一般式

【化2】

[COMPOUND 2]



(R₁、R₂は炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基)で表されるプロパンジオール誘導体の1種以上を5～50モル%含む共重合ポリエステルを製膜し、一軸延伸してなるポリエステル系熱収縮フィルムで

shrinkable polyester film with which it is excellent in low-temperature heat shrinking characteristics, and problems, such as the whitening by a shrinkage of solvent-bonding property or the non-shrinking direction and the crack easy of a film, and hot-water process, have been improved is obtained.

The above was discovered and this invention was reached.

[0006]

That is, this invention, As a dicarboxylic-acid component, a terephthalic acid and/or 1-30 dicarboxylic acids of 70-99 mol% of isophthalic acids and naphthalene dicarboxylic acids are contained. As a diol component, an ethylene glycol 50-95 mol%, diethylene glycol, a tetramethylene glycol, 1,4-cyclohexane dimethanol, and a general formula.

(R₁ and R₂ are the straight or branched saturated-hydrocarbon groups of a carbon number 1-6) 1 or more kinds of the propanediol derivative shown with this 5-50 mol% is contained. It is the heat-shrinkable polyester film which makes film and carries out the uniaxial orientation of above copolymer polyester.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ある。

[0007]

以下本発明を詳細に説明する。本発明のポリエステル系熱収縮フィルムを構成する各成分は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸及び／又はイソフタル酸を70～99モル%、好ましくは80～98モル%含み、ナフタレンジカルボン酸を1～30モル%、好ましくは2～20モル%含む。ナフタレンジカルボン酸が1モル%未満の場合は、耐熱水性が改善されず白化等の外観不良が発生する。逆にナフタレンジカルボン酸が30モル%を超えると低温熱収縮特性や耐引き裂き性が低下する。

[0008]

ナフタレンジカルボン酸については、ナフタレン環に結合するカルボキシル基の位置で複数の異性体があるが特に限定は無い。但し2, 6-ナフタレンジカルボン酸と1, 5-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

[0009]

ジオール成分としては、エチレングリコールが50～95モル%、好ましくは70～90モル%含み、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、及び一般式

【化3】

[0007]

This invention is explained in detail below. Each component which comprises the heat-shrinkable polyester film of this invention, A terephthalic acid and/or 70-99 mol%, preferably 80-98 mol% of isophthalic acids are contained as a dicarboxylic-acid component.

1-30 mol%, preferably 2-20 mol%)of naphthalene dicarboxylic acids is contained.

When a naphthalene dicarboxylic acid is less than 1 mol%, a hot water resistance is not improved but a bad appearance, such as a whitening, generates.

Conversely when a naphthalene dicarboxylic acid exceeds 30 mol%, low-temperature heat shrinking characteristics and tear resistance will reduce.

[0008]

About a naphthalene dicarboxylic acid, although there are several isomers in the position of the carboxyl group coupled to a naphthalene ring, there is in particular no limitation.

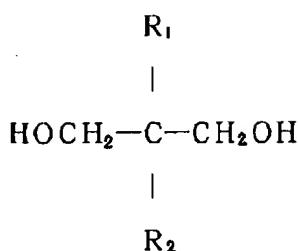
However 2,6- naphthalene dicarboxylic acid and a 1,5-naphthalene dicarboxylic acid are preferable.

[0009]

As a diol component, an ethylene glycol contains 50-95 mol%, preferably 70-90 mol% Diethylene glycol, a tetramethylene glycol, 1,4-cyclohexane dimethanol, and a general formula

[COMPOUND 3]

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(R₁、R₂は炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基)で表されるプロパンジオール誘導体の1種以上を5～50モル%、より好ましくは10～30モル%含む。エチレングリコールが50モル%未満では一軸延伸した場合の耐引き裂き性や延伸性が低下し、溶剤接着した部分の膨潤や白化が著しくなり、熱収縮が短時間で飽和に達するため収縮斑を生じ易くなる。逆にエチレングリコールが95モル%を超えると、低温熱収縮性と溶剤接着性が低下する。

(R₁ and R₂ are the straight or branched saturated-hydrocarbon groups of a carbon number 1-6) 1 or more 5-50-mol%, more preferable 10-30 mol% kinds of the propanediol derivative shown with this are contained. If an ethylene glycol is less than 50 mol%, the tear resistance at the time of carrying out a uniaxial orientation and ductility reduce. A swelling and the whitening of a part which carried out the solvent bonding become remarkably.

Since heat shrink reaches saturated in a short time, it becomes easy to produce shrinkage spots.

Conversely when an ethylene glycol exceeds 95 mol%, solvent-bonding property will reduce as a low-temperature heat-shrinking property.

[0010]

本発明の共重合ポリエステルは、直接重合法、エステル交換法等、公知の一般的なポリエステル重合方法を用いて作ることができる。又共重合ポリエステルの分子量の尺度となる極限粘度は、フィルムの機械的強度等から0.5以上が好ましく、更に好ましくは0.6以上である。

[0010]

Copolymer polyester of this invention can be made using the well-known general polyester polymerization methods, such as a direct-polymerization method and an ester-interchange method.

Moreover as for the intrinsic viscosity used as the scale of the molecular weight of copolymer polyester, 0.5 or more are preferable from the mechanical strength of a film etc.

It is 0.6 or more more preferably.

[0011]

本発明の共重合ポリエステルには、その性質を著しく変えない範囲で、上記以外の共重合成分を加えることができる。例えば

[0011]

Co-polymerization components except for the above can be added to copolymer polyester of this invention in the range which does not change the property remarkably.

For example, as a dicarboxylic acid, adipic

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ジカルボン酸としては、アジピン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、5-t-ブチルイソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、5-スルホン酸塩イソフタル酸、ダイマー酸等が挙げられる。又、ジオール成分としては、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ポリアルキレングリコール、ビスフェノールAまたはビスフェノールSのジエトキシ化合物等が挙げられる。

[0012]

さらにp-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸のごときオキシカルボン酸、安息香酸、ベイゾイル安息香酸、メトキシポリアルキレングリコールのごとき一官能性化合物、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンのごとき、多官能性化合物も、生成物が実質的に線状高分子を保持できる範囲内で使用することが出来る。

[0013]

又、本発明の要旨を変えない範囲で他のポリエステル、他のポリマー又は各種添加剤を添加してもよい。例えば、フィルムの易滑性を向上させる無機滑剤及び有機滑剤として、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、テレフタル酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、フッ化リチウム等の公知の不活性外

acid, an oxalic acid, malonic acid, a succinic acid, azelaic acid, a sebacic acid, a phthalic acid, a 5-t-butyl isophthalic acid, a diphenylether dicarboxylic acid, a cyclohexane dicarboxylic acid, 5-sulfonate isophthalic acid, a dimer acid, etc. are mentioned.

Moreover, as a diol component, the diethoxy compound of a propylene glycol, a hexamethylene glycol, polyalkylene glycol, a bisphenol A, or bisphenol S etc. is mentioned.

[0012]

Furthermore, a product can also use the like hydroxy carboxylic acid of p-hydroxybenzoic acid and a p-oxy ethoxy benzoic acid, the like 1 functionality compound of a benzoic acid, a benzoylbenzoic acid, and methoxy polyalkylene glycol, and glycerol, a pentaerythritol, a trimethylol ethane, the like of a trimethylol propane and a polyfunctional compound within range which can hold a linear macromolecule substantially.

[0013]

Moreover, other polyester, another polymer, or various kinds of addition agents may be added in the range which does not change the essential point of this invention.

For example, as the inorganic lubricating agent and the organic lubricating agent which improve easily slid property of a film, there is an internal particle formed in the insides of a polymer used at the time of polyester production of the alkali metal compound furthermore well-known inactive exterior particles, such as kaolin, clay, a calcium carbonate, a silicon oxide, terephthalic-acid

THIS PAGE BLANK (USPTO)

部粒子、ポリエステル樹脂の溶融製膜に際して配合する不溶な高融点有機化合物、及び架橋ポリマー、さらにアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物等の、ポリエステル製造時に使用する金属化合物触媒などのポリマー内部に形成される内部粒子がある。また添加剤としては、必要に応じて安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤等を含有することが出来る。フィルム中に含まれる該微粒子は0.05～0.5重量%である。

【0014】

次に具体的に本発明のフィルムの製造方法について示す。本発明の共重合ポリエステルを用いて溶融押出し法やカレンダー法等の公知の方法で未延伸シートを作り、次いで一方向即ち収縮させたい方向に2.0～5.0倍、好ましくは2.5～4.5倍に延伸し、最終的に厚みが20～100 μm 程度の延伸フィルムを製造する。尚延伸の際、延伸と直角方向は寸法変化させない様固定することが好ましい。

【0015】

延伸手段について特に制限はなく、ロール延伸、テンター延伸、チューブラー延伸等の方法が適用でき、フィルムの形状はフラット状、チューブ状等どの様なものであっても良い。延伸温度は延伸応力や延伸状況、フィルムの収縮性能を見て適宜選定するが、通常ガラス転移温度より10～30°C高温とし、低温熱

calcium, aluminium oxide, a titanium oxide, a calcium phosphate, and fluoride lithium, the insoluble high-melting-point organic compound compounded in case of the melting film production of a polyester resin, and a crosslinked polymer or an alkaline-earth-metal compound, such as a metal compound catalyst.

Moreover as an addition agent, a stabilizer, a coloring agent, antioxidant, an antifoamer, etc. can be contained depending on necessity.

This microparticle contained in a film is 0.005-0.5 weight%.

[0014]

Next the manufacturing method of the film of this invention is specifically shown. A non-expanded sheet is made from well-known methods, such as the melting extrusion method and a calender method, using copolymer polyester of this invention. Subsequently 2.0-5.0 times, preferably 2.5-4.5 times it draws in one way, that is, the direction to make shrink.

The oriented film whose thickness is finally about 20-100 micrometers is produced.

In addition as for drawing and the right-angled direction, it is preferable to fix so that a dimensional change may not be carried out in the case of drawing.

[0015]

There may not be in particular limitation about drawing means, methods, such as roll drawing, tenter drawing, and tubular drawing, can be applied, and what things, such as the form of the form of flat and a tube, are sufficient as the form of a film.

Drawing temperature, the contractile ability of the drawing stress, the drawing situation, and a film is seen, and it specifies suitably. However, it makes as 10-30 degrees-Celsius high temperature from a glass transition

THIS PAGE BLANK (USPTO)

収縮特性を得るには比較的低温で延伸することが好ましい。又必要に応じ延伸後ヒートセットを行っても良い。

temperature usually.

For obtaining low-temperature heat shrinking characteristics, drawing at low temperature comparatively is preferable.

Moreover it may respond necessary and heat setting after drawing may be performed.

[0016]

本発明の熱収縮フィルムは、延伸方向には大きな熱収縮を示し、その熱収縮率は80°Cで10%以上、100°Cで30%以上が好ましく、更に好ましくは80°Cで20%以上、100°Cで50%以上である。一方延伸方向と直角方向は寸法変化が少なく、その熱収縮率は100°Cで10%以下が好ましく、更に好ましくは100°Cで5%以下である。

[0016]

The heat-shrink film of this invention shows big heat shrink in the drawing direction. The thermal contraction rate 10 % or more is preferable at 80 degrees-Celsius. 30 % or more is preferable at 100 degrees-Celsius.

20 % or more is more preferably preferable at 80 degrees-Celsius. It is 50 % or more in 100 degrees-Celsius.

On the other hand, the drawing direction and the right-angled direction have a few dimensional change. The thermal contraction rate has a preferable 10% or less at 100 degrees-Celsius.

It is a 5% or less in 100 degrees-Celsius more preferably.

[0017]

フラット状に延伸したフィルムからシュリンクラベルを作る場合、溶剤を用いてチューブ状に貼り合わせる。溶剤は、接着強度、接着部分の外観、溶剤の揮発性等を考慮して単独ないしは複数の溶剤を混合して使用する。好ましい溶剤としては、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロルエタン、テトラクロルエタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル等がある。

[0017]

When making a shrinking label from the film drawn in the shape of flat, it bonds in the shape of a tube using a solvent.

A solvent considers the appearance of bonding strength and an adhesion part, the volatile of a solvent, etc., and mixes and uses the solvent of independent or some.

As preferable solvent, there are a methylene chloride, chloroform, a trichloro ethane, the tetrachloroethane, benzene, toluene, a xylene, acetone, methyl ethyl ketone, tetra hydrofurane, a dioxane, an ethyl acetate, etc.

[0018]

[0018]

【実施例】

[Example]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

以下、実施例にて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。測定及び評価方法を以下に示す。

【0019】

(1) 極限粘度 (IV)

フェノール／テトラクロロエタン=50／50の混合溶媒を用い、試料濃度1g/dl、20℃で測定した溶液粘度より求めた。

【0020】

(2) ガラス転移温度 (T_g)

未延伸シートを用い示差走査熱量計 (DSC) にて昇温速度10℃/分で測定した。

【0021】

(3) 熱収縮率

厚さ約200μmの未延伸シートをT_g+20℃で4倍に一軸延伸したフィルムから、延伸方向とその直角方向について長さ5又は10cm、幅1cmの試験片を探り、熱風乾燥機内に30秒間入れその寸法変化より求めた。

【0022】

(4) 溶剤接着性

上記熱収縮率測定と同様にして作ったフィルムより、テトラヒドロフランを用いて延伸方向が円周方向になる様に貼り合わせ筒状のラベルを作り、そして接着の程度と接着部分の外観について次の様に評価した。 ○ 良好、 △ 接着するが外観上問題、 × 接着不良。

Hereafter, an Example further specifically explains this invention.

However, this invention is not limited to these Examples.

A measurement and the evaluation method are shown below.

[0019]

(1) Intrinsic viscosity (IV)

It was calculated from the sample concentration of 1 g/dl, and the solution viscosity measured by 20 degrees-Celsius using the mixed solvent of a phenol / tetrachloroethane =50/50.

[0020]

(2) Glass transition temperature (T_g)

It measured by the differential scanning calorimeter (DSC) at temperature-increase-rate 10 degrees-Celsius /min using the non-expanded sheet.

[0021]

(3) Thermal contraction rate

From the film which increased the uniaxial orientation of the non-expanded sheet of thickness about 200 micrometers 4 times by T_g+20 degrees-Celsius, the test piece with the length 5 or 10 cms, and a width of 1 cm was taken about the drawing direction and its right-angled direction. The hot air drying equipment put for 30 seconds in, and it was calculated from the dimensional change.

[0022]

(4) Solvent-bonding property

The bonding cylindrical label was made so that the drawing direction might consist of the film made like the above thermal-contraction-rate measurement in the direction of a periphery using tetra hydrofuran. And it evaluated as follows about the level of adhesion, and the appearance of an adhesion part.

(CIRCLE) Favorable, (TRIANGLE)
Although adhered, they are an appearance top problem (Cross) Adhesive agent.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

【0023】

(5) 低温熱収縮性

上記溶剤接着性評価で作成したラベルを1.5LPETボトルに被せ、100℃の熱風乾燥機内に30秒間置き熱収縮させ、取り出したあとラベルの外観及び締まり具合について次の様に評価した。○ 良好、△ やや外観不良、× 不良。

[0023]

(5) Low-temperature heat-shrinking property

Cover the label prepared by above solvent-bonding property evaluation in 1.5LPET bottle.

100 degrees-Celsius hot air drying equipment put for 30 seconds in. It is made to heat-shrink.

After picking it out, it evaluated as follows about the appearance and the tightness condition of a label.

(CIRCLE) Favorable, (TRIANGLE)
It is an appearance defect a little. (Cross)
Bad

【0024】

(6) 耐引き裂き性

上記溶剤接着性及び低温熱収縮性評価と同様に一軸延伸したフィルムについて、延伸と直角方向に引っ張り試験を行ない次の様に評価した。○ 良好、△ やや低いが実使用可、× 不良。

[0024]

(6) Tear resistance

About the film which carried out the uniaxial orientation like above solvent-bonding property and low-temperature heat shrinkage evaluation Drawing and tension test in the right-angled direction was carried out It evaluated as follows.

(CIRCLE) Favorable, (TRIANGLE)
although it is a little low, a real use possible
(Cross) Unsatisfactory.

【0025】

(7) 耐熱水性

上記熱収縮率測定と同様にして作成したフィルムを100℃の熱水に3分間漬け、外観について次の様に評価した。○ 良好、△ やや表面光沢低下、× 不良。

[0025]

(7) Hot water resistance

3 minutes of the films prepared like the above thermal-contraction-rate measurement were soaked in 100 degrees-Celsius hot water, and they were evaluated as follows about the appearance.

(CIRCLE) Favorable, (TRIANGLE)
It is a surface glossiness reduction a little.
(Cross) Unsatisfactory

【0026】

実施例1～6及び比較例1～4 まずステンレス製オートクレーブを用いて、テレフタル酸、イソフタル酸及び2, 6-ナフタレンジカルボン酸の各ジメチルエステルと各ジオール成分、及びエステル交換触媒（酢酸カルシウム）を添加し、230℃でエステル交換反応させる。続い

[0026]

Example 1-6 and Comparative Example 1-4 First using a stainless steel autoclave, Each dimethyl ester of a terephthalic acid, an isophthalic acid, and 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, each diol component, and the transesterification catalyst (calcium acetate) were added.

Transesterification was carried out by 230 degrees-Celsius.

Then a polymerization catalyst (antimony

THIS PAGE BLANK (USPTO)

て重合触媒(三酸化アンチモン)とリン酸エステルを加え、280°C、減圧下で重縮合反応を行い共重合ポリエステルを得た。次いで乾燥し、Tダイ单軸押出し機にて未延伸シートを作り、更に一軸延伸してポリエステル系熱収縮フィルムを作成した。表1～表3に共重合ポリエステルの組成、及び前述の評価結果を示す。

【0027】

trioxide) and a phosphate are added, and 280 degrees-Celsius, the polycondensation reaction was performed under reduced pressure and copolymer polyester was obtained.

Subsequently it dries.

The non-expanded sheet was made with the T-die single-axis extruder. Furthermore the uniaxial orientation was carried out and the heat-shrinkable polyester film was prepared.

The composition and the above-mentioned evaluation result of copolymer polyester are shown in the Table 1-table 3.

[0027]

【表1】

[Table 1]

テスト番	ジカルボン酸成分(モル%)			ジオール成分(モル%)				
	TPA	IPA	NDC	EG	DEG	BG	CHD	NPG
実施例1	84	15	1	85	15	0	0	0
* 2	83	15	2	85	15	0	0	0
* 3	75	15	10	90	10	0	0	0
* 4	85	5	10	80	10	0	10	0
* 5	80	0	20	75	20	5	0	0
* 6	70	0	30	60	20	0	0	20
比較例1	85	15	0	97	3	0	0	0
* 2	65	0	35	90	10	0	0	0
* 3	75	15	10	45	40	0	15	0
* 4	100	0	0	70	0	0	30	0

(注) TPA テレフタル酸

IPA イソフタル酸

NDC 2, 6-ナフタレンジカルボン酸

EG エチレングリコール

DEG ジエチレングリコール

BG テトラメチレングリコール

CHD 1, 4-シクロヘキサンジメタノール

NPG ネオベンチルグリコール

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Row: Test No., Dicarboxylic-acid component (mol%), Diol component (mol%)

Column: Test No., Example, Comparative example

(Note) Terephthalic acid, Isophthalic acid, 2, 6 - naphthalene dicarboxylic acid, Ethylene glycol, Diethylene glycol, Tetramethylene glycol, 1, 4 - cyclohexane dimethanol, Neopentyl glycol

【0028】

[0028]

【表2】

[Table 2]

化学式等を記載した書面

テストNo.	Tg (°C)	IV (dL/g)	熱収縮率(%)		
			延伸方向		直角方向
			80°C	100°C	100°C
実施例1	59	0.70	66	68	-4
" 2	61	0.70	60	64	-2
" 3	68	0.67	37	82	7
" 4	74	0.68	30	57	4
" 5	66	0.63	26	55	5
" 6	72	0.62	20	43	6
比較例1	70	0.70	50	85	12
" 2	83	0.60	5	22	2
" 3	50	0.62	70	75	-8
" 4	81	0.61	38	55	3

Sheet containing chemical formulas, etc.

Row: Test No., Drawing direction, Direction perpendicular to drawing direction

Column: Test No., Example, Comparative example

【0029】

[0029]

【表3】

[Table 3]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

テストNo.	溶剤接着性	低温収縮性	耐引き裂き性	耐熱水性
実施例 1	○	○	○	△
" 2	○	○	○	○
" 3	○	○	○	○
" 4	○	○	○	○
" 5	○	○	○	○
" 6	○	△	△	○
比較例 1	×	×	○	×
" 2	×	×	△	○
" 3	△	○	×	○
" 4	○	△	○	×

Row: Test No., Solvent-bonding property, Low-temperature heat shrinking property, Tear resistance, hot-water resistance

Column: Test No., Example, Comparative example

[0030]

表2及び表3に示す様に、実施例では低温熱収縮特性、溶剤接着性、耐引き裂き性、耐熱水性等に優れたポリエステル系熱収縮フィルムを得ることができた。一方、比較例では優れた性質のポリエステル系熱収縮フィルムは得られなかつた。

[0030]

As shown in Table 2 and 3, in the Example, the heat-shrinkable polyester film excellent in low-temperature heat shrinking characteristics, solvent-bonding property, tear resistance, the hot water resistance, etc. was able to be obtained.

On the other hand, in Comparative Example, the heat-shrinkable polyester film of the excellent property was not obtained.

[0031]

[0031]

【発明の効果】

本発明のポリエステル系熱収縮フィルムは、溶剤接着性、耐引き裂き性に優れ、シュリンクラベル等にする際に容易に加工することができる。更に低温熱収縮性も良く、シュリンクさせた場合高品質の外観が得られ、加えて熱水やスチーム処理によつても白化することが無いことから、広い用途範囲のシュリンクラベルやシュリンク包装に使用

[EFFECT OF THE INVENTION]

The heat-shrinkable polyester film of this invention is excellent in solvent-bonding property and tear resistance.

In the case it make a shrinking label etc., it can process easily. Furthermore low-temperature heat shrinking property is also good, and when a shrinking is carried out, a high quality appearance is obtained.

In addition it can use to the shrinking label and shrinking packaging of a wide application range from carrying out a whitening also neither by the hot water, nor steam process.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JP8-239460-A



することが出来る。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-239460
 (43)Date of publication of application : 17.09.1996

(51)Int.CI.

C08G 63/183
 B29C 61/06
 C08J 5/18
 // B29K 67:00
 B29K105:02
 C08L 67:02

(21)Application number : 07-077323

(71)Applicant : KANEBO LTD

(22)Date of filing : 07.03.1995

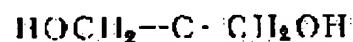
(72)Inventor : MURAFUJI YOSHINORI
 YAGI TOSHIYASU
 YAMAMOTO MASAKI

(54) HEAT-SHRINKING POLYESTER FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a heat-shrinking polyester film excellent in low-temperature shrinking properties, bondability with solvent, tear resistance, hot-water resistance, etc., and usable as e.g. a shrink label or a shrink packaging material.

CONSTITUTION: This film is prepared by forming a copolyester made from a dicarboxylic acid component comprising 70-99mol% terephthalic acid and/or isophthalic acid and 1-30mol% naphthalenedicarboxylic acid and a diol component comprising 50-95mol% ethylene glycol and 5-50mol% at least one member selected from among diethylene glycol, tetramethylene glycol, 1,4- cyclohexanediethanol and a propanediol derivative represented by the formula (wherein R₁ and R₂ are each a 1-6 C linear or branched saturated hydrocarbon group) into a film and uniaxially drawing this film.

R₁R₂

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-239460

(43)公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl.
 C 08 G 63/183
 B 29 C 61/06
 C 08 J 5/18
 // B 29 K 67:00
 105:02

識別記号 NNB
 庁内整理番号 7639-4F
 CFD

F I
 C 08 G 63/183
 B 29 C 61/06
 C 08 J 5/18

NNB
 CFD

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-77323

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(22)出願日 平成7年(1995)3月7日

(72)発明者 村藤 義則

山口県防府市大字大崎198番地34

(72)発明者 八木 敏安

山口県防府市鐘紡町4番地1号

(72)発明者 山本 正樹

山口県防府市鐘紡町5-1-9

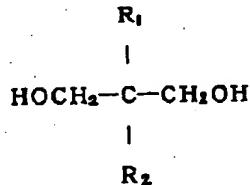
(54)【発明の名称】 ポリエステル系熱収縮フィルム

(57)【要約】

【目的】低温熱収縮特性、溶剤接着性、耐引き裂き性、耐熱水性等に優れた、シュリンクラベルやシュリンク包装等に用いられるポリエステル系熱収縮フィルムを提供する。

【構成】ジカルボン酸成分として、テレフタル酸及び/又はイソフタル酸70~99モル%とナフタレンジカルボン酸を1~30モル%含み、ジオール成分としてエチレングリコールを50~95モル%、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、及び一般式

【化1】



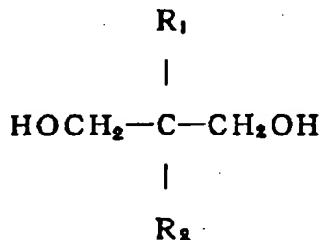
(R₁、R₂は炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基)で表されるプロパンジオール誘導体の1種以上

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸成分として、テレフタル酸及び／又はイソフタル酸70～99モル%とナフタレンジカルボン酸を1～30モル%含み、ジオール成分としてエチレングリコールを50～95モル%、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、及び一般式

【化1】



(R₁、R₂は炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基)で表されるプロパンジオール誘導体の1種以上を5～50モル%含む共重合ポリエステルを、製膜し、一軸延伸してなるポリエステル系熱収縮フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、熱収縮後の外観及び、耐引き裂き性、耐熱水性等に優れるシュリンクラベルや、シュリンク包装等に用いられるポリエステル系熱収縮フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ガラスびんやポリエチレンテレフタート(以下PETと記す)ボトルなどに用いられるシュリンクラベルや、食品包装用の熱収縮フィルムとしては、ポリ塩化ビニル、又はポリスチレンからなる延伸フィルムが主として用いられてきた。しかし近年、安全衛生性や耐薬品性、熱収縮特性に優れたポリエステル系のシュリンクフィルムが要望される様になり、テレフタル酸及びエチレングリコールと、ネオベンチルグリコール、イソフタル酸、或いは1,4-シクロヘキサンジメタノール等を共重合したポリエステルからなる延伸フィルムが提案されている。(例えば、特開昭57-42726号公報、特開昭63-156833号公報)。

【0003】 又、ナフタレンジカルボン酸を含むポリエステルからなる延伸フィルムについても、耐熱性改善等の為提案されている(例えば、特開昭63-161030号公報)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらのフィルムは50～80℃の低温における熱収縮性能が不十分であったり、シュリンクラベルに用いる場合、溶剤接着性の不足、非収縮方向の収縮によりラベルの端が波打つ等の外観不良、更に一方向のみに収縮させる為に一般的には一軸延伸を行なうが、その結果フィルムが延

2

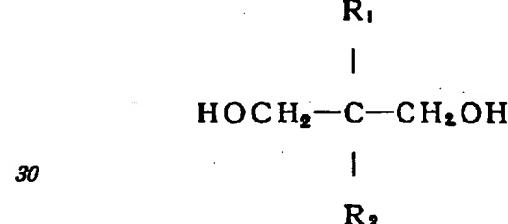
伸方向に裂け易くなる、即ち延伸と直角方向の強伸度が低下する等の問題があり、PETボトルなどのプラスチックボトルに使用することが困難である。加えて热水やスチームで収縮あるいは殺菌処理を行った場合に白化する等の問題が生じる。従って本発明の目的とするところは、低温熱収縮特性、溶剤接着性、耐引き裂き性、耐熱水性等に優れたポリエステル系熱収縮フィルムを提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはこれらの課題を達成するために銳意検討の結果、特定の組成のジカルボン酸成分とジオール成分から得られた共重合ポリエステルを製膜し、一軸延伸することにより、低温熱収縮特性に優れ、溶剤接着性や非収縮方向の収縮、及びフィルムの裂け易さ、热水処理による白化等の問題が改善されたポリエステル系熱収縮フィルムが得られることを見出し、本発明に到達したものである。

【0006】 即ち本発明は、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸及び／又はイソフタル酸70～99モル%とナフタレンジカルボン酸を1～30モル%含み、ジオール成分としてエチレングリコールを50～95モル%、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、及び一般式

【化2】



30

40

50

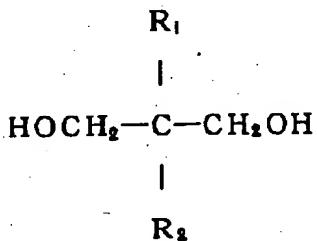
(R₁、R₂は炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基)で表されるプロパンジオール誘導体の1種以上を5～50モル%含む共重合ポリエステルを製膜し、一軸延伸してなるポリエステル系熱収縮フィルムである。

【0007】 以下本発明を詳細に説明する。本発明のポリエステル系熱収縮フィルムを構成する各成分は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸及び／又はイソフタル酸を70～99モル%、好ましくは80～98モル%含み、ナフタレンジカルボン酸を1～30モル%、好ましくは2～20モル%含む。ナフタレンジカルボン酸が1モル%未満の場合は、耐熱水性が改善されず白化等の外観不良が発生する。逆にナフタレンジカルボン酸が30モル%を超えると低温熱収縮特性や耐引き裂き性が低下する。

【0008】 ナフタレンジカルボン酸については、ナフタレン環に結合するカルボキシル基の位置で複数の異性体があるが特に限定は無い。但し2,6-ナフタレンジカルボン酸と1,5-ナフタレンジカルボン酸が好まし

い。

【0009】ジオール成分としては、エチレングリコールが50～95モル%、好ましくは70～90モル%含み、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、及び一般式
【化3】



(R₁、R₂は炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖の飽和炭化水素基)で表されるプロパンジオール誘導体の1種以上を5～50モル%、より好ましくは10～30モル%含む。エチレングリコールが50モル%未満では一軸延伸した場合の耐引き裂き性や延伸性が低下し、溶剤接着した部分の膨潤や白化が著しくなり、熱収縮が短時間で飽和に達するため収縮斑を生じ易くなる。逆にエチレングリコールが95モル%を超えると、低温熱収縮性と溶剤接着性が低下する。

【0010】本発明の共重合ポリエステルは、直接重合法、エステル交換法等、公知の一般的なポリエステル重合方法を用いて作ることができる。又共重合ポリエステルの分子量の尺度となる極限粘度は、フィルムの機械的強度等から0.5以上が好ましく、更に好ましくは0.6以上である。

【0011】本発明の共重合ポリエステルには、その性質を著しく変えない範囲で、上記以外の共重合成分を加えることができる。例えばジカルボン酸としては、アジピン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アゼライ酸、セバシン酸、フタル酸、5-t-ブチルイソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、5-スルホン酸塩イソフタル酸、ダイマー酸等が挙げられる。又、ジオール成分としては、プロピレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ポリアルキレングリコール、ビスフェノールAまたはビスフェノールSのジエトキシ化合物等が挙げられる。

【0012】さらにp-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸のごときオキシカルボン酸、安息香酸、ペイソイル安息香酸、メトキシポリアルキレングリコールのごとき一官能性化合物、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンのごとき、多官能性化合物も、生成物が実質的に線状高分子を保持できる範囲内で使用することが出来る。

【0013】又、本発明の要旨を変えない範囲で他のポリエステル、他のポリマー又は各種添加剤を添加してもよい。例えば、フィルムの易滑性を向上させる無機滑剤

及び有機滑剤として、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、テレフタル酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、フッ化リチウム等の公知の不活性外部粒子、ポリエステル樹脂の溶融製膜に際して配合する不溶な高融点有機化合物、及び架橋ポリマー、さらにアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物等の、ポリエステル製造時に使用する金属化合物触媒などのポリマー内部に形成される内部粒子がある。また添加剤としては、必要に応じて安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤等を含有することが出来る。フィルム中に含まれる該微粒子は0.005～0.5重量%である。

【0014】次に具体的に本発明のフィルムの製造方法について示す。本発明の共重合ポリエステルを用いて溶融押出し法やカレンダー法等の公知の方法で未延伸シートを作り、次いで一方向即ち収縮させたい方向に2.0～5.0倍、好ましくは2.5～4.5倍に延伸し、最終的に厚みが20～100μm程度の延伸フィルムを製造する。尚延伸の際、延伸と直角方向は寸法変化させない様固定することが好ましい。

【0015】延伸手段について特に制限はなく、ロール延伸、テンター延伸、チューブラー延伸等の方法が適用でき、フィルムの形状はフラット状、チューブ状等どの様なものであっても良い。延伸温度は延伸応力や延伸状況、フィルムの収縮性能を見て適宜選定するが、通常ガラス転移温度より10～30℃高温とし、低温熱収縮特性を得るには比較的の低温で延伸することが好ましい。又必要に応じ延伸後ヒートセットを行っても良い。

【0016】本発明の熱収縮フィルムは、延伸方向には大きな熱収縮を示し、その熱収縮率は80℃で10%以上、100℃で30%以上が好ましく、更に好ましくは80℃で20%以上、100℃で50%以上である。一方延伸方向と直角方向は寸法変化が少なく、その熱収縮率は100℃で10%以下が好ましく、更に好ましくは100℃で5%以下である。

【0017】フラット状に延伸したフィルムからシリシクラベルを作る場合、溶剤を用いてチューブ状に貼り合わせる。溶剤は、接着強度、接着部分の外観、溶剤の揮発性等を考慮して単独ないしは複数の溶剤を混合して使用する。好ましい溶剤としては、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロルエタン、テトラクロルエタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル等がある。

【0018】

【実施例】以下、実施例にて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。測定及び評価方法を以下に示す。

【0019】(1) 極限粘度(I V)

50 フェノール/テトラクロロエタン=50/50の混合溶

媒を用い、試料濃度1 g/dl、20°Cで測定した溶液粘度より求めた。

【0020】(2) ガラス転移温度(Tg)

未延伸シートを用い示差走査熱量計(DSC)にて昇温速度10°C/分で測定した。

【0021】(3) 热収縮率

厚さ約200 μmの未延伸シートをTg + 20°Cで4倍に一軸延伸したフィルムから、延伸方向とその直角方向について長さ5又は10cm、幅1cmの試験片を探り、熱風乾燥機内に30秒間入れその寸法変化より求めた。

【0022】(4) 溶剤接着性

上記熱収縮率測定と同様にして作ったフィルムより、テトラヒドロフランを用いて延伸方向が円周方向になる様に貼り合わせ筒状のラベルを作り、そして接着の程度と接着部分の外観について次の様に評価した。○ 良好、△ 接着するが外観上問題、× 接着不良。

【0023】(5) 低温熱収縮性

上記溶剤接着性評価で作成したラベルを1.5L PETボトルに被せ、100°Cの熱風乾燥機内に30秒間置き熱収縮させ、取り出したあとラベルの外観及び締まり具合について次の様に評価した。○ 良好、△ やや外観不良、× 不良。

【0024】(6) 耐引き裂き性

* 上記溶剤接着性及び低温熱収縮性評価と同様に一軸延伸したフィルムについて、延伸と直角方向に引っ張り試験を行ない次の様に評価した。○ 良好、△ やや低いが実使用可、× 不良。

【0025】(7) 耐热水性

上記熱収縮率測定と同様にして作成したフィルムを100°Cの热水に3分間漬け、外観について次の様に評価した。○ 良好、△ やや表面光沢低下、× 不良。

【0026】実施例1~6及び比較例1~4

まずステンレス製オートクレーブを用いて、テレフタル酸、イソフタル酸及び2,6-ナフタレンジカルボン酸の各ジメチルエステルと各ジオール成分、及びエステル交換触媒(酢酸カルシウム)を添加し、230°Cでエステル交換反応させる。続いて重合触媒(三酸化アンチモン)とリン酸エステルを加え、280°C、減圧下で重縮合反応を行い共重合ポリエステルを得た。次いで乾燥し、Tダイ单軸押出し機にて未延伸シートを作り、更に一軸延伸してポリエステル系热収縮フィルムを作成した。表1~表3に共重合ポリエステルの組成、及び前述の評価結果を示す。

【0027】

【表1】

テストNo.	ジカルボン酸成分(モル%)				ジオール成分(モル%)				
	TPA	IPA	NDC	EG	DEG	BG	CHD	NPG	
実施例1	84	15	1	85	15	0	0	0	
2	83	15	2	85	15	0	0	0	
3	75	15	10	90	10	0	0	0	
4	85	5	10	80	10	0	10	0	
5	80	0	20	75	20	5	0	0	
6	70	0	30	60	20	0	0	20	
比較例1	85	15	0	97	3	0	0	0	
2	65	0	35	90	10	0	0	0	
3	75	15	10	45	40	0	15	0	
4	100	0	0	70	0	0	30	0	

(注) TPA テレフタル酸

IPA イソフタル酸

NDC 2,6-ナフタレンジカルボン酸

EG エチレングリコール

DEG ジエチレングリコール

BG テトラメチレングリコール

CHD 1,4-シクロヘキサンジメタノール

NPG ネオベンチルグリコール

【0028】

【表2】

化学式等を記載した書面

テストNo.	Tg (°C)	IV (dL/g)	熱収縮率(%)		
			延伸方向		直角方向
			80°C	100°C	100°C
実施例1	59	0.70	66	68	-4
# 2	61	0.70	60	64	-2
# 3	68	0.67	37	62	7
# 4	74	0.68	30	57	4
# 5	66	0.63	26	55	5
# 6	72	0.62	20	43	8
比較例1	70	0.70	50	65	12
# 2	63	0.60	5	22	2
# 3	50	0.62	70	75	-8
# 4	81	0.61	38	66	3

【0029】

* * 【表3】

テストNo.	溶剤接着性	低温収縮性	耐引き裂き性	耐熱水性
実施例1	○	○	○	△
# 2	○	○	○	○
# 3	○	○	○	○
# 4	○	○	○	○
# 5	○	○	○	○
# 6	○	△	△	○
比較例1	×	×	○	×
# 2	×	×	△	○
# 3	△	○	×	○
# 4	○	△	○	×

【0030】表2及び表3に示す様に、実施例では低温熱収縮特性、溶剤接着性、耐引き裂き性、耐熱水性等に優れたポリエステル系熱収縮フィルムを得ることができた。一方、比較例では優れた性質のポリエステル系熱収縮フィルムは得られなかった。

【0031】

【発明の効果】本発明のポリエステル系熱収縮フィルム

は、溶剤接着性、耐引き裂き性に優れ、シュリンクラベル等にする際に容易に加工することができる。更に低温熱収縮性も良く、シュリンクさせた場合高品質の外観が得られ、加えて热水やスチーム処理によっても白化することが無いことから、広い用途範囲のシュリンクラベルやシュリンク包装に使用することが出来る。

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl. *

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C08L 67:02

THIS PAGE BLANK (USPTO)